

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 43 26 105 A 1

⑯ Int. Cl. 5:
G 05 D 21/00
G 01 N 21/25
G 01 J 3/45
B 29 C 35/02

DE 43 26 105 A 1

⑯ Aktenzeichen: P 43 26 105.1
⑯ Anmeldetag: 4. 8. 93
⑯ Offenlegungstag: 17. 2. 94

⑯ Unionspriorität: ⑯ ⑯ ⑯
11.08.92 CH 02516/92

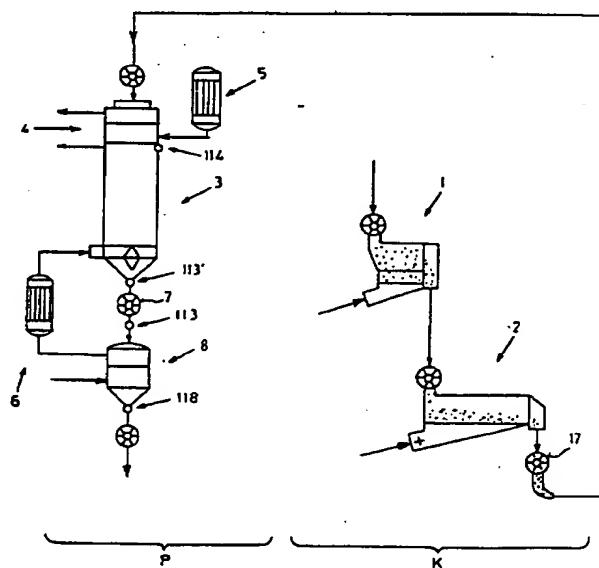
⑯ Anmelder:
Bühler AG, Uzwil, CH

⑯ Vertreter:
Fritzsche, R., Rechtsanw., 3300 Braunschweig

⑯ Erfinder:
Ruf, Arthur, Dr., Schwerzenbach, CH; Culbert, Brent
Allen, Wil, CH; Trenka, Eszter, Niederuzwil, CH

⑯ Verfahren zum kontinuierlichen Kristallisieren und Polymerisieren von Kunststoffmaterial und Einrichtung
hierfür

⑯ Bei einem Verfahren zum kontinuierlichen Kristallisieren und Polymerisieren von Polyester- oder Polyamidmaterial wird amorphes Material zuerst, vorzugsweise in einem Wirbelbett (1, 2), vorkristallisiert, danach in einer Vorheizzone (4) auf die Reaktionstemperatur gebracht und anschließend in einem Reaktor (3) polymerisiert und weitgehendst von Beiproducten befreit. Dabei wird Material aus dem Austragungsbereich der Vorheizzone (4), des Reaktors (3) oder eines Kühlers (8) einer optischen Analyse in einer Analysatoreinrichtung unterworfen, durch die der Polymerisationsgrad des Materials und/oder der Gehalt an Beiproducten bestimmbar ist. Das Analysenresultat als Ist-Wert wird in einer Vergleichseinrichtung mit einem vorgegebenen, in wenigstens einem Kalibriervorgang gewonnenen Soll-Wert zur Bildung wenigstens einer Regelgröße verglichen, die zur Bildung eines wenigstens einem Stellglied zuführbaren Stellsignals dient.



Die Erfindung betrifft ein Verfahren nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1, eine Einrichtung zur Durchführung des Verfahrens und die Verwendung eines Spektrometers in einem solchen Verfahren.

Bei den bekannten Verfahren zur Herstellung von hochmolekularem Polyester oder Polyamid wird granulierte oder pulverförmiges Material in einem ersten Schritt kristallisiert, wobei, um das Verkleben der Granulatkörper zu vermeiden, diese in ständiger Bewegung gehalten werden, was in Taumelmischern, Rührer enthaltenden Schachtrektoren oder, und dies in bevorzugter Weise, im Wirbelbett geschehen kann. So offenbart die EP-A2-379 684 eine besonders vorteilhafte Anordnung, in der das zu behandelnde Material durch zwei hintereinander geschaltete Wirbelbetten geführt wird, von denen das erste eine sprudelnde Wirbelschicht mit Mischcharakteristik und das zweite ein Fließbett mit Kolbenströmungscharakteristik ist. Damit ist eine störungsfreie Kristallisation auch von beispielsweise klebrigem Material ermöglicht, es wird ein agglomeratfreies Granulat einheitlichen Kristallisationsgrades erhalten.

Nach dem Vorkristallisationsvorgang wird das Material in eine Vorheizzone eingebracht, in der das Material — beispielsweise auf eine Temperatur von 220°C bis 230°C — erhitzt wird, wobei vorzugsweise Inertgas das Material durchströmt. Die Verweilzeit in der Vorheizzone beträgt beispielsweise 2 bis 4 Stunden.

Anschließend an die Vorheizzone wird das erwärmte Material in einem Reaktor unter weiterer Wärmebehandlung in Anwesenheit von Inertgas bis zu dem gewünschten Grad polymerisiert. Beiprodukte, wie Aldehyde, Carboxyl-Endgruppen, usw., werden während diesem abschließenden Verfahrensschritt freigesetzt und mit dem Inertgas mitgeführt. Danach wird das Material, um es lagerfähig zu machen, in einem Kühler abgekühlt. Die typische Verweilzeit in dem Reaktor beträgt bis zu 24 Stunden.

Je nach weiterer Verwendung des Materials sind die Anforderungen an das Material unterschiedlich. So ist beispielsweise für die Verwendung in der Lebensmittel-Verpackungsindustrie von Bedeutung, daß das Polymer frei von Acetaldehyd ist, das — auch in kleinen Konzentrationen — einen spezifischen Geruch aufweist. Für andere Verwendungszwecke mag eine besonders hohe mechanische Festigkeit oder hohe Transparenz des fertigen Produkts von Bedeutung sein. Diese unterschiedlichen Anforderungen bedingen jeweils angepaßte Verfahrensabläufe. So können hohe Polymerisationsgrade durch hohe Reaktionstemperaturen und längere Reaktionszeiten erreicht werden, wobei aber gleichzeitig durch thermischen oder thermo-oxydativen Abbau möglicherweise unerwünscht große Mengen an Acetaldehyd gebildet werden. Außerdem ist dann das Endprodukt in meist unbefriedigender Weise gelb verfärbt.

In verschiedenen Verfahren wurde danach getrachtet, diesen Problemen zu begegnen, wobei im wesentlichen in all diesen Fällen aufgrund von Reihenversuchen versucht wurde, die optimalen Verfahrensbedingungen festzustellen, um das gewünschte Produkt zu erhalten. So beschreibt die DE-A1-28 34 162 ein solches Verfahren, bei dem der Acetaldehydgehalt von linearem Polyäthylenterephthalat auf weniger als 2,5 ppm verringert wird. Dabei werden die Acetaldehydgehalte von entnommenen Proben chromatographisch untersucht, anhand von Reihenversuchen die zugehörigen, somit charakteristischen, Verfahrenswerte für Temperatur und

Verweilzeit bestimmt und dienen als Verfahrensanweisung.

Ein Kennwert für den Polymerisationsgrad thermoplastischer Kunststoffe ist die Viskositätszahl, die normgemäß an 0,02 bis 1,0%igen Lösungen, beispielsweise in einem Gemisch aus Phenol-Tetrachloräthan, ermittelt wird. Die Viskositätszahl steigt mit dem Polymerisationsgrad an. Diese Viskositätszahl, auch IV (engl. intrinsic viscosity) genannt, gibt allerdings nur für die jeweilige Produktgruppe untereinander vergleichbare Relativwerte an, die aber für das Verarbeitungsverhalten und die zu erwartenden Anwendungseigenschaften aufschlußreich sind. So ist über die Bestimmung der IV die Möglichkeit gegeben, den erreichten Polymerisationsgrad eines bestimmten Materials festzustellen. Dies ist eine vielfach angewandte Methode, wobei, je nach IV des in den Reaktor bzw. in die Vorheizzone eingebrachten Materials, Temperatur und Verweilzeit — und gegebenenfalls auch andere Verfahrensbedingungen — im Reaktor bzw. in der Vorheizzone bestimmt und den Verfahren zugrunde gelegt werden. Solche Verfahren sind beispielsweise aus der DE-B2-25 59 290, der DE-OS-1 770 410 und auch der oben bereits erwähnten DE-A1-28 34 162 bekannt.

Derartige Verfahren, die entsprechend von durch Reihenversuche gewonnenen Erfahrungswerten ablaufen, können nur unter vollständig gleichbleibenden Bedingungen gleichwertige Endprodukte ergeben. Jede, möglicherweise auch nur geringfügige, Abweichung von den für die jeweiligen Verfahrensanweisungen bestimmenden Bedingungen, wie Temperaturen, Verweilzeiten in Kristallerteil, Vorheizzone oder Reaktor, Menge und Beschaffenheit des zu behandelnden Materials, Förderbedingungen zwischen den einzelnen Verfahrensschritten, kann sich in nicht voraussehbarer Weise auf unterschiedliche Qualität des erhaltenen Endprodukts auswirken, ohne daß während des Verfahrens selbst Möglichkeit der direkten Einflußnahme gegeben ist.

Die Erfindung hat sich demgegenüber zur Aufgabe gestellt, ein Verfahren zum kontinuierlichen Kristallisieren und Polymerisieren von Polyester- oder Polyamidmaterial bereitzustellen, bei dem die den bekannten Verfahren anhaftenden Nachteile behoben sind, so daß das Endprodukt sicher die gewünschten Eigenschaften aufweist, wobei das Verfahren jeweiligen Abweichungen, seien sie material-, vorrichtungs- oder zufallsbedingt, entsprechend nachgeregelt werden kann. Dies ist möglich durch die Verwirklichung des kennzeichnenden Teils des Anspruchs 1.

Dadurch, daß Parameter wie der Polymerisationsgrad des Material, und weitere physikalische und/oder chemische Parameter, wie der Gehalt an Beiprodukten, die Färbung des kristallisierten und polymerisierten Materials, einer optischen direkt an dem Material zu verschiedenen Verfahrenszeitpunkten und an verschiedenen Verfahrensstellen vornehmbaren Kontrolle und Überprüfung zugänglich gemacht werden, kann dies zur Regelung des Verfahrens zur Erzielung eines Produktes mit vorgegebenen Eigenschaften herangezogen werden. Damit ist — unterschiedlich zu den bekannten Verfahren — kein Aufwand für Probenvorbereitungen nötig. Unter "optisch" soll nicht nur der sichtbare Bereich der elektromagnetischen Strahlung verstanden werden. Auch länger- oder kürzer-wellige elektromagnetische Strahlung soll unter diesen Begriff fallen.

So können für verschiedene Kunststoffe bzw. für den Polymerisationsgrad bestimmter Kunststoffe charakte-

ristische Eigenschaften, wie die Dispersion oder die Doppelbrechung, bestimmt werden. Als Vergleichswerte, wobei dann der Polymerisationsgrad in bekannter Weise über die Bestimmung der IV ermittelt wird, dienen die jeweils zugehörigen, in entsprechenden Kalibrivorgängen gewonnenen Werte. Werden diese Vergleichswerte für verschiedene Temperaturbereiche und/oder weitere physikalische bzw. chemische Parameter bestimmt, so sind mehrdimensionale Modelle geben. Der im Verfahren in der entsprechenden Analysatorenrichtung erhaltene Ist-Wert für das Material in einem bestimmten Verfahrenszustand bzw. an einem bestimmten Verfahrenspunkt kann dann in einer Vergleichseinrichtung mit diesen, in den einzelnen Kalibrivorgängen erhaltenen Soll-Werten verglichen werden, zur Bildung einer Regelgröße; so kann ein Stellsignal gebildet werden, das einem Stellglied zugeführt wird. Es wird im allgemeinen, insbesondere wenn nur auf die innerhalb bestimmter Toleranzen wiederholbare Einhaltung einer ganz bestimmten Eigenschaft des Materials Wert gelegt wird, genügen, diese Kalibrivorgänge auf bestimmte Wert-Paare zu beschränken, wie beispielsweise Temperatur in Vorheizzone oder Reaktor und Polymerisationsgrad oder Gehalt an Aldehyden, Carboxylengruppen etc., oder Verweilzeit in Vorheizzone oder Reaktor und Polymerisationsgrad oder Gehalt an Aldehyden.

Vorteilhafte Weiterbildungen sind in den Kennzeichen der abhängigen Ansprüche beschrieben.

Eine besonders einfache Möglichkeit der Regelung des Verfahrens und einer damit verbundenen Sicherung der Qualität des Endproduktes ist durch die Anwendung eines Spektrometers als Analysengerät gegeben, das die qualitative Zusammensetzung und die Zustandsparameter des Materials zu bestimmten Zeitpunkten und bestimmten Verfahrensbedingungen feststellt. Prinzipiell sind für solche spektroskopische Untersuchungen unterschiedliche Spektralapparate möglich, wie Prismen-, Gitter- oder Interferenzspektrometer. Als besonders anwenderfreundlich erweist sich ein im nahen Infrarot-Bereich arbeitendes Polarisations-Einstrahl-Interferometer, wie er in der WO 90/10101 geoffenbart ist, da hierdurch eine robuste, weitgehend vibrations-unempfindliche Anordnung möglich ist und außerdem die Toleranzen der optischen Bauteile gegenüber einem klassischen Michelson-Interferometer um Größenordnungen günstiger liegen. Das diesem Spektrometer zugrunde liegende Spektroskopieverfahren ergibt sehr große Lichtstärken; die Identifikationsprüfungen während des Verfahrens sind vor Ort und innerhalb von Sekunden möglich. Entsprechend dem oben dargestellten werden auch hier Referenzspektrogramme von bekannten Stoffen aufgenommen, die verschiedenen Zustandsparametern und/oder Zusammensetzungen zugeordnet werden. Das jeweils während des Verfahrens aufgenommene Spektrogramm wird mit diesen Soll-Spektrogrammen verglichen, wenigstens eine Regelgröße gebildet und ein entsprechendes Stellsignal einem entsprechenden Stellglied zugeführt.

Zur raschen Auswertung der Spektrogramme werden die Meßdaten vorteilhafterweise einer chemometrischen Analyse unterworfen. Dabei ist die Erstellung der Spektraldaten mittels Fourier-Analyse, insbesondere Fast-Fourier-Analyse, vorteilhaft.

Werden auch, schon um ein möglichst breites Modell zu erhalten, die Soll-Spektrogramme und auch die Ist-Spektrogramme für bestimmte Wellenbereiche aufgenommen (für das erfindungsgemäße Verfahren hat sich

ein Bereich von ca. 1000 nm bis ca. 2500 nm als vorteilhaft erwiesen), so wird zur Bestimmung der Regelgröße eine Selektion der Wellenlänge der zu vergleichenden Ist- und Soll-Spektrogramme und damit eine Konzentration auf bestimmte Absorptionspeaks vorzuziehen sein. Durch eine solche Wellenlängenselektion wird eine Verbesserung des chemometrischen Modells erreicht und damit eine höhere Güte der quantitativen Aussage.

Als Regelgrößen bieten sich einerseits die Temperatur in der Vorheizzone und/oder im Reaktor an, oder auch die Verweilzeit des Materials in der Vorheizeinrichtung und/oder im Reaktor. Die Verweilzeit des Materials in der Vorheizzone und/oder im Reaktor ist nicht nur über die in der Zeiteinheit auszutragende Materialmenge beeinflußbar, sondern wird auch von der in die Vorheizzone bzw. den Reaktor pro Zeiteinheit eingesetzte Materialmenge bestimmt. Damit sollte eine solche Regelung gegebenenfalls auch bereits den Materialdurchsatz aus dem Kristallerteil umfassen.

Da eine Regelung über die Temperatur bekanntmaßen relativ träge ist, können zur Verbesserung des Regelverhaltens beide Regelgrößen einer Kaskadenregelung zugrunde gelegt werden. Dabei ist im allgemeinen der Hauptregelkreis langsamer als der Hilfsregelkreis. Störgrößen werden bereits im Hilfsregelkreis ausgeregelt, ihre Auswirkung auf die Hauptregelgröße wird reduziert. Die Hauptregelung kann dann als Festwertregelung mit vorgegebenem Sollwert angesehen werden. Als Hauptregelgröße bietet sich demnach die Temperatur, als Hilfsregelgröße die Verweilzeit an.

Da das analysierte Material je nach Verfahrens-Zeitpunkt der vorgenommenen Analyse sehr unterschiedliche Temperaturen aufweisen kann, so daß die bei der Analyse gewonnenen Ergebnisse auch bei an sich gleicher Zusammensetzung bzw. an sich gleichen Zustandsparametern differieren werden, sollte dem zur Bestimmung der vorgegebenen Soll-Werte vorzunehmenden Kalibrivorgang Material unterschiedlicher Temperatur zugrunde gelegt werden, damit gegebenenfalls eine temperatur-abhängige Korrektur erfolgen kann. Die Temperatur des zu analysierenden Materials sollte – beispielsweise mittels eines Temperatursensors – bestimmt werden. Damit stehen eindeutig, dem Verfahrenszustand entsprechend, zuzuordnende Vergleichswerte zur Verfügung.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird für eine Vorrichtung, die einen Kristallerteil, eine Vorheizzone und einen daran anschließenden Reaktor und je ein an der Vorheizzone bzw. am Reaktor angeordnetes Eintrags- und Austragsorgan aufweist, vorgeschlagen, daß ein optisches Analysengerät vorgesehen wird, dessen Ausgangssignal vorzugsweise über eine Verstärkerstufe an einen Analog/Digital-Wandler geführt ist, dessen Ausgang mit dem Eingang eines digitalen Prozessorsystem verbunden ist, das einen Speicher und eine Vergleichsvorrichtung für Soll- und Ist-Werte aufweist, die dem Polymerisationsgrad des Materials bzw. allgemein physikalische und/oder chemische, den Prozeß beeinflussende Parameter zuzuordnen sind, und wobei das Ausgangssignal der Vergleichseinrichtung wenigstens einer Steuereinrichtung als Stellsignal zuführbar ist. Diese erfindungsgemäßen baulichen Maßnahmen ermöglichen es, das Verfahren so zu regeln, daß der Polymerisationsgrad bzw. allgemein physikalische und/oder chemische, den Prozeß beeinflussende Parameter des gewünschten Endproduktes den Anforderungen der Qualitätssicherung entsprechend gewährleistet werden. Als alternative, kostengünstigere Variante für

die Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens kann das Ausgangssignal des optischen Analysengeräts an eine Umschaltstufe geführt sein, deren erster Ausgang mit einem ersten Verarbeitungs/Speichersystem und dessen zweiter Ausgang mit einem zweiten Verarbeitungs/Speichersystem verbunden ist, wobei das erste Verarbeitungs/Speichersystem für die Aufnahme und Speicherung von Soll-Werten und das zweite Verarbeitungs/Speichersystem zur Aufnahme und Speicherung von Ist-Werten vorgesehen ist, wobei die Soll- und Ist-Werte dem Polymerisationsgrad des Materials und/oder dem Gehalt an Beiprodukten zuzuordnen sind, und wobei die Datenausgänge der beiden Verarbeitungs/Speichersysteme einem Vergleicher zugeführt sind, dessen Ausgangssignal wenigstens einer Steuereinrichtung als Stellsignal zuführbar ist.

Wie oben dargestellt, kann das optische Analysengerät ein solches zur Messung der Dispersion oder der Doppelbrechung sein, besonders vorteilhaft ist aber der Einsatz eines Spektrometers, insbesondere des bereits oben erwähnten Polarisations-Einstrahl-Interferometers, vorzugsweise in Verbindung mit dem Prozessorsystem, das die Spektrogramme erstellt, speichert und vergleicht und die entsprechenden Stellsignale für entsprechende Stellglieder bildet.

Weitere Einzelheiten ergeben sich anhand der beispielhaften Zeichnungen.

Fig. 1 zeigt schematisch einen Verfahrensablauf zur Kristallisation und Polymerisation von Polyester- oder Polyamidmaterial;

Fig. 2 zeigt eine Anordnung zur Bestimmung von bestimmten Zustandsparametern des Materials und eine Schaltung zur Regelung des Verfahrens;

Fig. 3 zeigt eine zu der Anordnung gemäß Fig. 2 alternative Anordnung.

Aus Fig. 1 sind in schematischer Weise die zwei Verfahrensabschnitte zu erkennen, die die Kristallisation K und die Polymerisation P des Polyester- bzw. Polyamidmaterials bewirken. Das Material wird als amorphes Rohgranulat in ein erstes Wirbelbett 1 eingebracht, wo es durch Fluidisierungsgas bewegt und aufgeheizt wird. Als Fluidisierungsgas wird Luft oder ein Inertgas, beispielsweise Stickstoff, verwendet. Die Granulattemperatur wird beispielsweise auf ca. 160°C eingestellt, die mittlere Verweilzeit hängt von der Neigung des Materials zum Verkleben ab und kann zwischen 5 und 60 Minuten betragen. Der aus dem Wirbelbett 1 austretende Granulatstrom, der bereits vorkristallisiert ist, und dessen IV einen Wert von ca. 0.68 hat, wird in ein zweites Wirbelbett 2 eingebracht, in dem eine sehr schwache Fluidisierung stattfindet, so daß das Material sich nur langsam, in Form einer Pfpfenströmung, bewegt. Hier ist das Fluidisierungsgas nur etwas höher erhitzt, um ca. 10°C, als das Fluidisierungsgas im ersten Wirbelbett 1. Die restlichen, noch amorphen, Granulatkörper, werden kristallisiert, wobei eine Mindestverweilzeit von 2 bis 25 Minuten vorgesehen ist.

Das einen weitgehend einheitlichen Kristallinitätsgrad aufweisende Material wird anschließend in einem Reaktor 3 polymerisiert, wobei die dazu erforderliche Temperatur über der Oxidationstemperatur des Materials liegt. Daher findet dieser Vorgang unter Inertgas-, beispielsweise Stickstoff-, Anwesenheit statt. Das vorkristallisierte Material muß vor seinem Eintritt in den Reaktor 3 vorgeheizt werden, was in einer sogenannten Vorheizzone 4 geschieht. In diesem Reaktor 3 findet die Trocknung statt. Erhitztes Inertgas strömt aus einer ersten Heizeinrichtung 5 in die Vorheizzone 4, wodurch

ein Temperaturanstieg auf eine Temperatur von 200°C bis 230°C gewährleistet wird. Außerdem wird das Material einer kontinuierlichen Bewegung unterworfen. Die Verweilzeit in der Vorheizzone 4 beträgt zwischen 2 und 4 Stunden. Nach Passieren der Vorheizzone 4 ist der IV-Wert des Materials auf 0.80 erhöht.

Der direkt an die Vorheizzone 4 anschließende Reaktor 3 ist für eine Verweilzeit bis zu 24 Stunden ausgerichtet. Inertgas, das in einer weiteren Heizeinrichtung 6 erhitzt wird, durchströmt das Material. In dieser Behandlungsphase werden aromatische Beiprodukte gebildet bzw. ein Polymerisationsgrad des Materials wird erreicht, der einer IV von ca. 1.0 entspricht.

Das fertig polymerisierte Material wird über ein Austragsorgan 7 in einen Kühler 8 eingebracht, in dem es abgekühlt wird.

Aus Fig. 2 ist eine Anordnung zu erkennen, die die Bestimmung von Zustandsparametern des Materials ermöglicht. Ein Spektrometer 9, vorzugsweise ein Polarisations-Einstrahl-Interferometer, wie in der

WO 90/10 191 beschrieben, ist dazu vorzugsweise vorgesehen. Eine Lichtquelle 10, gegebenenfalls in Form von zwei symmetrisch zur optischen Achse A des Spektrometers 9 angeordnete Beleuchtungskörpern 10a und

10b mit Reflektoren 12a und 12b ermöglichen eine Kontrolle mittels Auflicht. Die Meßstelle 11 des Spektrometers 9 kann dem Auslaufbereich der Vorheizzone 4, (in Fig. 1 mit 114 bezeichnet), oder dem Auslaufbereich des Reaktors 3 (in Fig. 1 mit 113 bzw. 113' bezeichnet) oder

aber auch erst dem Auslaufbereich des Kühlers 8 (in Fig. 1 mit 118 bezeichnet) zugeordnet sein. Da die Messung über diffuse Reflexion mit Faseroptik geschehen kann, ist eine direkte Messung in den verschiedenen Auslaufbereichen möglich, wobei gegebenenfalls ent-

sprechende Schleusen zum Einführen der Faseroptik bzw. zum kurzzeitigen Ausbringen von Material vorgesehen werden können. Die Anordnung der Meßstellen wird davon abhängen, über welche Größen die Regelung stattfinden soll. Für eine reine Temperaturregelung

mag gegebenenfalls eine dem Auslaufbereich der Vorheizzone 4 zugeordnete Meßstelle 114 (Fig. 1) genügen. Doch ist denkbar, daß an verschiedenen Meßstellen mittels mehreren optischen Analysengeräten 9 gewonnene

Vergleichswerte gleichzeitig zur Regelung des Verfahrens herangezogen werden.

Aus Fig. 1 sind in schematischer Weise die zwei Verfahrensabschnitte zu erkennen, die die Kristallisation K und die Polymerisation P des Polyester- bzw. Polyamidmaterials bewirken. Das Material wird als amorphes Rohgranulat in ein erstes Wirbelbett 1 eingebracht, wo es durch Fluidisierungsgas bewegt und aufgeheizt wird. Als Fluidisierungsgas wird Luft oder ein Inertgas, beispielsweise Stickstoff, verwendet. Die Granulattemperatur wird beispielsweise auf ca. 160°C eingestellt, die mittlere Verweilzeit hängt von der Neigung des Materials zum Verkleben ab und kann zwischen 5 und 60 Minuten betragen. Der aus dem Wirbelbett 1 austretende Granulatstrom, der bereits vorkristallisiert ist, und dessen IV einen Wert von ca. 0.68 hat, wird in ein zweites Wirbelbett 2 eingebracht, in dem eine sehr schwache Fluidisierung stattfindet, so daß das Material sich nur langsam, in Form einer Pfpfenströmung, bewegt. Hier ist das Fluidisierungsgas nur etwas höher erhitzt, um ca. 10°C, als das Fluidisierungsgas im ersten Wirbelbett 1. Die restlichen, noch amorphen, Granulatkörper, werden kristallisiert, wobei eine Mindestverweilzeit von 2 bis 25 Minuten vorgesehen ist.

Das einen weitgehend einheitlichen Kristallinitätsgrad aufweisende Material wird anschließend in einem Reaktor 3 polymerisiert, wobei die dazu erforderliche Temperatur über der Oxidationstemperatur des Materials liegt. Daher findet dieser Vorgang unter Inertgas-, beispielsweise Stickstoff-, Anwesenheit statt. Das vorkristallisierte Material muß vor seinem Eintritt in den Reaktor 3 vorgeheizt werden, was in einer sogenannten Vorheizzone 4 geschieht. In diesem Reaktor 3 findet die Trocknung statt. Erhitztes Inertgas strömt aus einer ersten Heizeinrichtung 5 in die Vorheizzone 4, wodurch

ein Temperaturanstieg auf eine Temperatur von 200°C bis 230°C gewährleistet wird. Außerdem wird das Material einer kontinuierlichen Bewegung unterworfen. Die Verweilzeit in der Vorheizzone 4 beträgt zwischen 2 und 4 Stunden. Nach Passieren der Vorheizzone 4 ist der IV-Wert des Materials auf 0.80 erhöht.

Der direkt an die Vorheizzone 4 anschließende Reaktor 3 ist für eine Verweilzeit bis zu 24 Stunden ausgerichtet. Inertgas, das in einer weiteren Heizeinrichtung 6 erhitzt wird, durchströmt das Material. In dieser Behandlungsphase werden aromatische Beiprodukte gebildet bzw. ein Polymerisationsgrad des Materials wird erreicht, der einer IV von ca. 1.0 entspricht.

Das fertig polymerisierte Material wird über ein Austragsorgan 7 in einen Kühler 8 eingebracht, in dem es abgekühlt wird.

Aus Fig. 2 ist eine Anordnung zu erkennen, die die Bestimmung von Zustandsparametern des Materials ermöglicht. Ein Spektrometer 9, vorzugsweise ein Polarisations-Einstrahl-Interferometer, wie in der

WO 90/10 191 beschrieben, ist dazu vorzugsweise vorgesehen. Eine Lichtquelle 10, gegebenenfalls in Form von zwei symmetrisch zur optischen Achse A des Spektrometers 9 angeordnete Beleuchtungskörpern 10a und

10b mit Reflektoren 12a und 12b ermöglichen eine Kontrolle mittels Auflicht. Die Meßstelle 11 des Spektrometers 9 kann dem Auslaufbereich der Vorheizzone 4, (in Fig. 1 mit 114 bezeichnet), oder dem Auslaufbereich des Reaktors 3 (in Fig. 1 mit 113 bzw. 113' bezeichnet) oder

aber auch erst dem Auslaufbereich des Kühlers 8 (in Fig. 1 mit 118 bezeichnet) zugeordnet sein. Da die Messung über diffuse Reflexion mit Faseroptik geschehen kann, ist eine direkte Messung in den verschiedenen Auslaufbereichen möglich, wobei gegebenenfalls ent-

sprechende Schleusen zum Einführen der Faseroptik bzw. zum kurzzeitigen Ausbringen von Material vorgesehen werden können. Die Anordnung der Meßstellen wird davon abhängen, über welche Größen die Regelung stattfinden soll. Für eine reine Temperaturregelung

mag gegebenenfalls eine dem Auslaufbereich der Vorheizzone 4 zugeordnete Meßstelle 114 (Fig. 1) genügen. Doch ist denkbar, daß an verschiedenen Meßstellen mittels mehreren optischen Analysengeräten 9 gewonnene

Vergleichswerte gleichzeitig zur Regelung des Verfahrens herangezogen werden.

Aus diesem Vergleich können Regelgrößen bestimmt werden, und zwar insbesondere die Temperatur in der Vorheizzone 4 und/oder im Reaktor 3 (Fig. 1). Ist die Meßstelle 11 dem Auslaufbereich der Vorheizzone 4 zugeordnet, wird über die erste Heizeinrichtung 5 die Temperatur in der Vorheizzone 4 geregelt werden, ist die Meßstelle hingegen dem Auslaufbereich des Reaktors 3 oder dem des Kühlers 8 zugeordnet, so kann die Regelung der Temperatur sowohl über die erste Heizeinrichtung 5 als auch über die zweite Heizeinrichtung 6 im Reaktor 3 vorgenommen werden. Als zweite Regel-

größe bietet sich die Verweilzeit des Materials in der Vorheizzone 4 bzw. im Reaktor 3 an. Diese Regelung kann bis zu einem gewissen Grad über das Austragsorgan 7 am Reaktor 3 (Fig. 1) erfolgen, aber auch über den Eintrag in die Vorheizzone 4 bzw. den Reaktor 3. Letzteres ist über das Austragsorgan 17 am Kristallerteil, der in dem in Fig. 1 dargestellten Fall die beiden Wirbelbetten 1 und 2 umfaßt, gegeben. Es kann demnach nötig sein, ein Ausgleichsgefäß zwischen Kristallerteil und Vorheizzone bzw. Reaktor vorzusehen, um auch größere Schwankungen im Regelbereich für die Verweilzeiten abdecken zu können. Da die Temperaturregelung eine relativ träge Regelung darstellt, kann zur Verbesserung des Verhaltens der Regelung, Temperatur bzw. Verweilzeit als Haupt- bzw. Hilfsregelgröße eingeführt werden. Der Vergleich der Ist-Werte — d. h. der Spektrogramme — mit den gespeicherten Soll-Wert-Spektrogrammen kann auch auf dem Bildschirm 21 dargestellt und überprüft werden. Aus dem Vergleich werden entsprechende Stellgrößen y_1 und y_2 ermittelt, die in Form von Stellsignalen über Leitungen 19 dem Stellglied 20, das den Heizeinrichtungen 5 und/oder 6 zugeordnet ist, und dem Stellglied 22 zugeführt, das seinerseits dem Austragsorgan 7 am Reaktor 3, dem Austragsorgan 17 am Kristallerteil K oder auch an einem nach dem Kristallerteil K angeordnetem Ausgleichsbehälter (Fig. 1; Ausgleichsbehälter nicht dargestellt) zuzuordnen ist.

Fig. 3 zeigt eine alternative Anordnung, bei der das optische Analysengerät, das Spektrometer 9', verkürzt ausgebildet ist und eine einzige Lichtquelle 10' mit einem großen Reflektor 12' aufweist. Das Ausgangssignal des lichtelektrischen Wandlers 13 wird im Verstärker 15 verstärkt, im Analog/Digital-Wandler 16 umgewandelt und wird über eine Umschaltstufe 28 wahlweise einem ersten Verarbeitungs- und Speichersystem 118 oder einem zweiten Verarbeitungs- und Speichersystem 118' zugeführt. Dabei sind, entsprechend dem oben dargestellten, aus Kalibriervorgängen gewonnene Soll-Spektrogramme im System 118 aufbereitet und gespeichert. Zum Löschen von gespeichertem Inhalt kann über einen Reset-Eingang RS ein Lösch-Signal eingegeben werden.

Die Ist-Spektrogramme hingegen werden im System 118' verarbeitet und gespeichert. Mit Hilfe des Taktgebers 29 werden gleichzeitig mit der Eingabe der Ist-Werte die Soll-Werte ausgelesen, so daß sie in einem Vergleicher 30 miteinander verglichen werden können. Diese Differenzdaten werden vorzugsweise in einer Integrationsstufe 31 einem Integrationsvorgang unterworfen, deren Ausgangssignal an eine an sich bekannte Regelstufe 36 geführt wird. Alternativ erfolgt an Stelle einer punktweisen Abfrage der entlang einer Kurve gegebenen Sollwerte eine chemometrische Auswertung, insbesondere mit Hilfe einer Faktorenanalyse, was eine Verbesserung bei der Auswertung darstellt.

Patentansprüche

1. Verfahren zum kontinuierlichen Kristallisieren und Polymerisieren von Kunststoffmaterial, bei dem amorphes Material erst kristallisiert wird, wobei das mindestens partiell kristallisierte Material auf erhöhte Temperatur, insbesondere auf 220—230°C, gebracht wird und in einem Reaktor (3) einer weiteren Wärmebehandlung unterzogen wird, dadurch gekennzeichnet, daß Material aus dem Austragungsbereich der Vorheizzone (4) des Reaktors (3) oder des Kühlers (8) einer optischen

Analyse in einer Analysatoreinrichtung (9) unterworfen wird, durch die der Polymerisationsgrad des Materials bzw. wenigstens einer der den Prozeß bestimmenden physikalischen und/oder chemischen Parameter bestimbar ist, worauf das dort gewonnene Analysenresultat als Ist-Wert in einer Vergleichseinrichtung (15, 16, 18) mit einem vorgegebenen, in wenigstens einem Kalibriervorgang gewonnenen Soll-Wert zur Bildung wenigstens einer Regelgröße verglichen wird, die zur Bildung eines wenigstens einem Stellglied (20, 22) zuführbaren Stellsignals dient.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Analyse mittels eines Spektrometers (9), insbesondere eines Polarisations-Einstrahl-Interferometers, vorgenommen wird, wobei der jeweilige Ist-Wert in Form eines Spektrogramms mit mehreren Soll-Spektrogrammen verglichen wird, die in Kalibriervorgängen für Material verschiedenen Polymerisationsgrades bzw. verschiedenen den Prozeß beeinflussenden physikalischen und/oder chemischen Parametern erstellt wurden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eines der folgenden Merkmale vorgesehen ist:

- a) die Spektrogramme werden mittels Fourier-Analyse, insbesondere einer Fast-Fourier-Analyse, erstellt;
- b) es wird bei ca. $170^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ kristallisiert;
- c) es wird in mindestens einem Wirbelbett, vorzugsweise zwei Wirbelbetten, insbesondere einer Aufeinanderfolge eines Sprudelbettes, gefolgt von einem Wirbelbett mit Kolbenströmung, kristallisiert;
- d) mindestens eine der Wärmebehandlungen erfolgt in Gegenwart eines Inertgases, insbesondere von Stickstoff;
- e) nach dem Reaktor (3) durchläuft das Produkt einen Kühler (8).

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens einer der folgenden Verfahrensschritte durchgeführt wird:

- a) die Soll- und Ist-Spektrogramme werden für mehrere Wellenlängen, insbesondere in einem Wellenlängenbereich von ca. 1000 nm bis ca. 2500 nm, bestimmt;
- b) über wenigstens ein, z. B. erstes, Stellglied (20) wird die Temperatur in einer Vorheizzone (4) und/oder im Reaktor (3) gesteuert;
- c) über wenigstens ein, z. B. zweites, Stellglied (22) wird die Verweilzeit des Materials in einer Vorheizzone (4) und/oder im Reaktor (3) gesteuert;
- d) es ist eine Mehrfachregelung mindestens zweier Stellgrößen vorgesehen, wobei vorzugsweise die Temperatur Hauptregelgröße und die Verweilzeit des Materials Hilfsregelgröße in der — insbesondere als Kaskadenregelung ausgebildeten — Mehrfachregelung ist.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß dem zur Bestimmung der vorgegebenen Soll-Werte vorzunehmenden Kalibriervorgang Material unterschiedlicher Temperatur zugrunde gelegt wird, gegebenenfalls zur Bestimmung eines temperaturabhängigen Korrekturfaktors, wobei vorzugsweise die Temperatur des untersuchten Materials mittels eines Temperatursensors gemessen wird.

6. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der vorhergehenden Ansprüche mit einem eine erste Wärmebehandlung von mittels einer Zuführeinrichtung zugeführtem Polymermaterial durchführenden Kristallerteil (K), und einem daran anschließenden Reaktor (3) für eine weitere Wärmebehandlung, einem Kühler (8), wenigstens einer Heizeinrichtung (5, 6) für die die Wärmebehandlungen durchführenden Vorrichtungsteile (K bzw. 3) und mit je einem am Eingang des bzw. der die weitere Wärmebehandlung durchführenden Vorrichtungsteile(s) (3 bzw. 4) angeordneten Eintrags- und Austragsorgan (7), dadurch gekennzeichnet, daß ein optisches Analysengerät (9) vorgesehen ist, dessen Ausgang mit dem Eingang eines digitalen Prozessorsystems (18) verbunden ist, das einen Speicher und eine Auswerteeinrichtung zum Vergleich von Soll- und Ist-Werten aufweist, die dem Polymerisationsgrad des Materials bzw. prozeßbestimmenden physikalischen und/oder chemischen Parametern zuzuordnen sind, und wobei das Ausgangssignal der Auswerteeinrichtung wenigstens einer Steuereinrichtung (20, 22) als Stellsignal zuführbar ist.

7. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Ausgangssignal des optischen Analysengerätes (9') an eine Umschaltstufe (28) geführt ist, deren erster Ausgang mit einem ersten Verarbeitungs/Speichersystem (118) und dessen zweiter Ausgang mit einem zweiten Verarbeitungs/Speichersystem (118') verbunden ist, wobei das erste Verarbeitungs/Speichersystem (118) für die Aufnahme und Speicherung von Soll-Werten und das zweite Verarbeitungs/Speichersystem (118') zur Aufnahme und Speicherung von Ist-Werten vorgesehen ist.

8. Vorrichtung nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eines der folgenden Merkmale vorgesehen ist:

- a) das Analysengerät ist ein Spektrometer (9), insbesondere ein Polarisations-Einstrahl-Interferometer, wobei zweckmäßig das Prozessorsystem zur Durchführung einer Fourier-Analyse zur Gewinnung von Spektrogrammen ausgebildet ist;
- b) die Steuereinrichtung umfaßt der jeweiligen Heizeinrichtung (5, 6) für die Vorheizzone (4) und/oder den Reaktor (3) und/oder dem Austragsorgan (9) und/oder dem Eintragsorgan zugeordnete Stellorgane;
- c) das Ausgangssignal des optischen Analysengerätes ist, vorzugsweise über eine Verstärkerstufe (15), an einen Analog/Digital-Wandler (16) geführt.

9. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eines der folgenden Merkmale vorgesehen ist:

- a) der Kristallerteil weist mindestens ein Wirbelbett (1, 2), vorzugsweise deren zwei, auf, wobei zweckmäßig das erste Wirbelbett als Sprudelbett, das zweite mit Kolbenströmung ausgebildet ist;
- b) die weitere Wärmebehandlung umfaßt eine dem Reaktor (3) vorgelagerte Vorheizzone (4);
- c) es sind für jede der beiden Wärmebehandlungen eine Heizeinrichtung vorgesehen, wovon die eine für eine niedrigere Temperatur als die zweite ausgebildet ist, insbesondere die er-

ste für einen Bereich von 150°C bis 180°C, die zweite für 180°C bis 250°C.

10. Verwendung eines Spektrometers, insbesondere eines Polarisations-Einstrahl-Interferometers, in einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8 bzw. in einer Vorrichtung nach einem der Ansprüche 8 bis 13.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

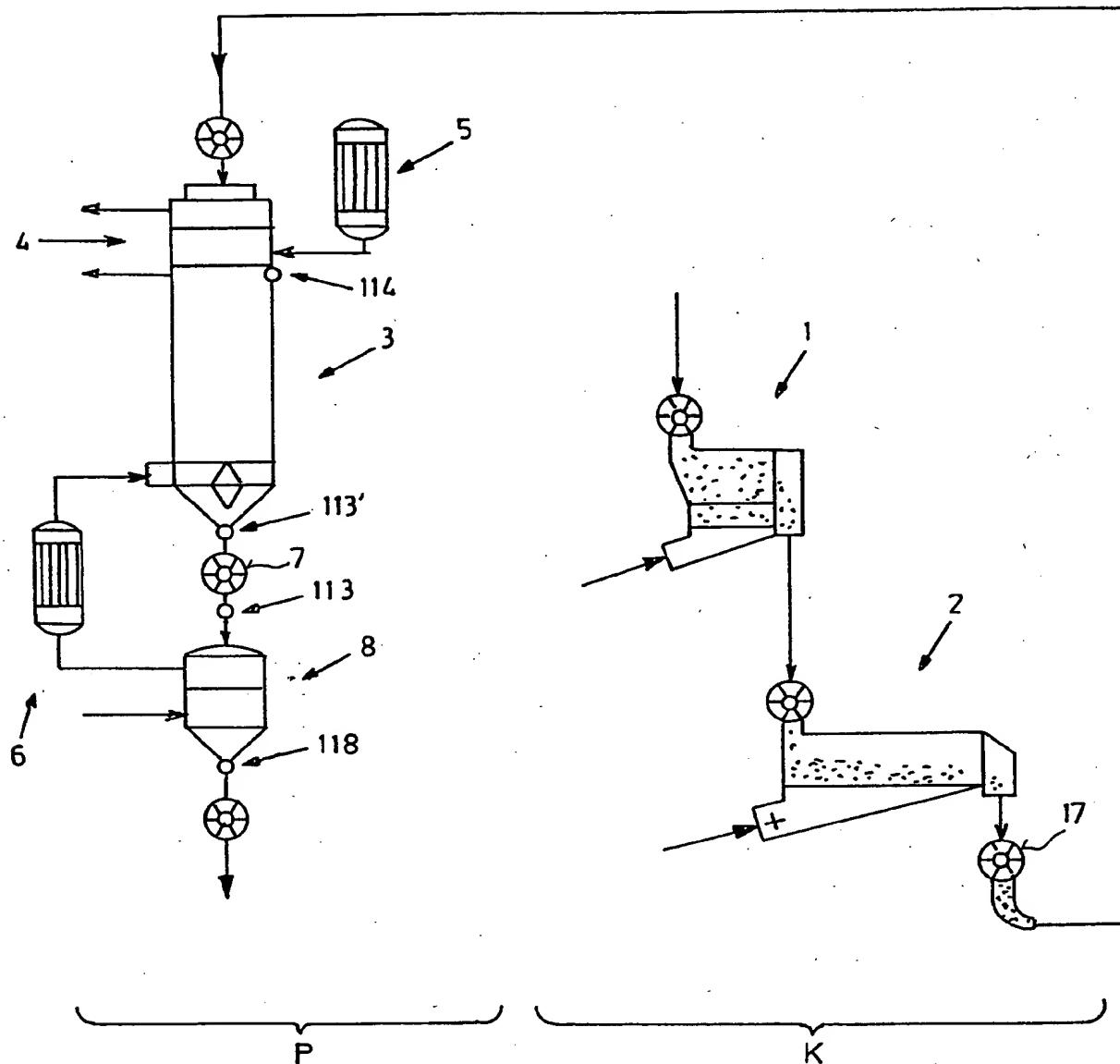


Fig. 1

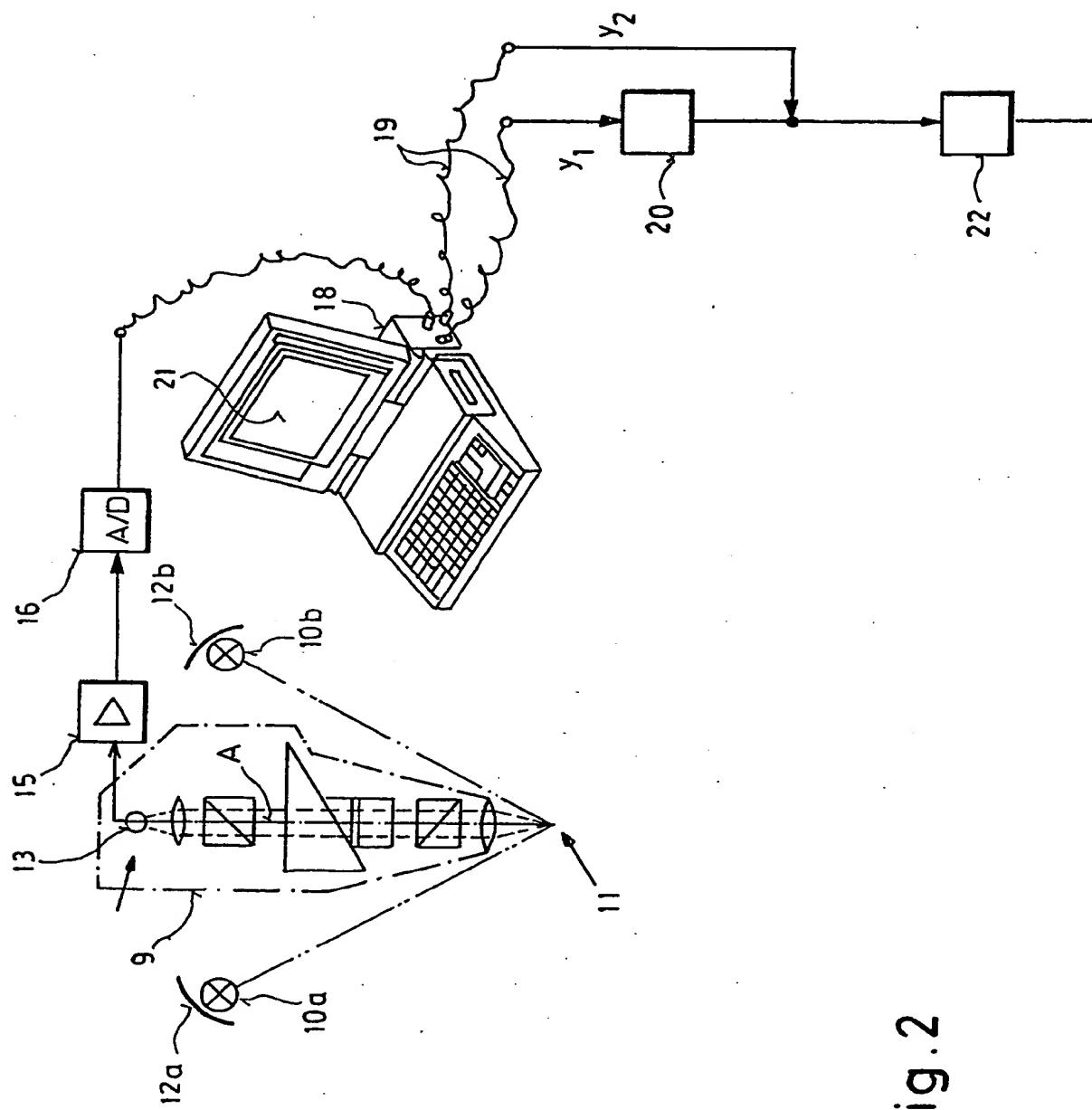


Fig. 2

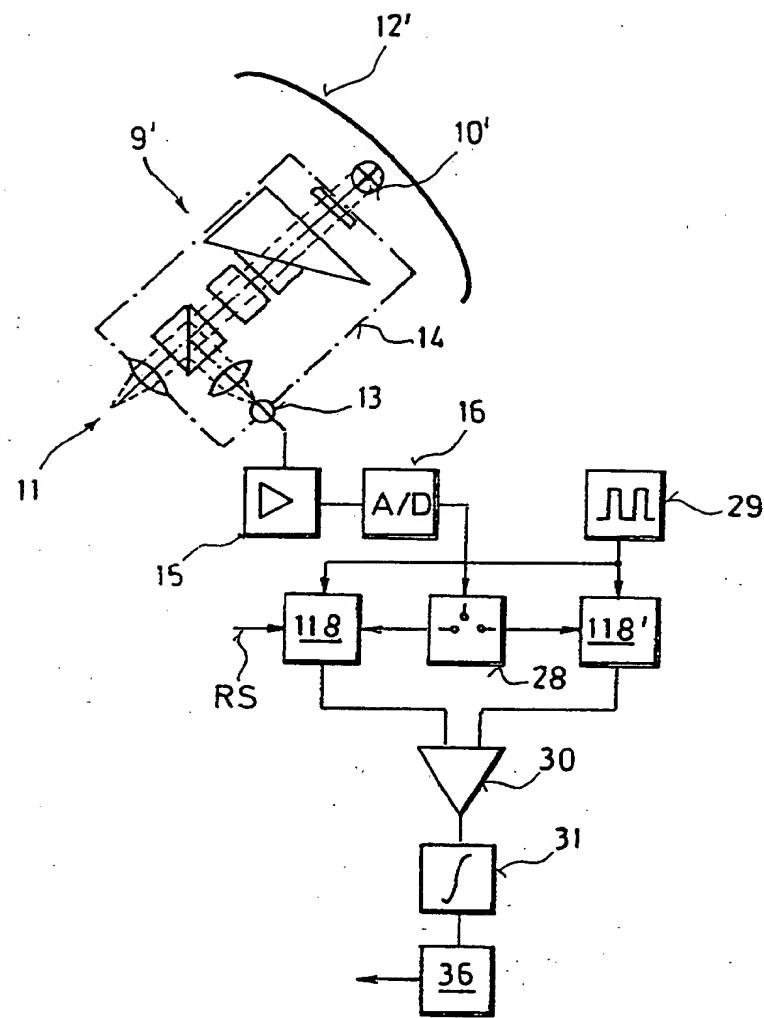


Fig. 3